BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ALKYLANILINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWURDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

HERMANN HIRZEL

AUS WINTERTHUR (SCHWEIZ).

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0074

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ALKYLANILINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

HERMANN HIRZEL

AUS WINTERTHUR (SCHWEIZ).

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

In den letzten Jahren im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführte, von Herrn Professor Dr. Ad. Claus geleitete Untersuchungen von Buchler[1]), Bock[2]) und Dannenbaum[3]) haben ergeben, dass entgegen der Angabe Strecker's[4]): „die Chlor- und Jodverbindungen der Ammoniumbasen des Chinins würden durch Kalilauge nicht zersetzt, sondern aus ihren Lösungen durch dieses unverändert ausgefällt“ — die Additionsprodukte der Chinaalkaloïde mit Halogenalkylen sich beim Kochen mit starker Kalilauge zersetzen und neben Jodkalium substituirte, wieder tertiäre Basen bilden.

Diese Zersetzung ist nach der von Herrn Professor Claus gegebenen, wohl auch kaum zu bezweifelnden Erklärung in der Weise vor sich gehend aufzufassen, dass für die Entstehung des austretenden Jodwasserstoffs das Wasserstoffatom aus dem Alkaloïde disponibel wird und dass an seine Stelle der Alkylrest tritt; oder so, dass das im Jodwasserstoff ausgetretene Wasserstoffatom von der Alkylgruppe herrührt und der Alkylrest C_nH_{2n} sich dem Alkaloïde zuaddirt.

---

[1]) Berl. Ber. XI, p. 1820.
[2]) Berl. Ber. XIII, p. 2191.
[3]) Berl. Ber. XIII, p. 2187.
[4]) Journ. f. pract. Chemie.

Es handelte sich nun darum, die Natur dieses beweglichen Wasserstoffatomes nachzuweisen, und in diesem Sinne untersuchten Claus und Rautenberg[1]) das Verhalten quartärer Ammoniumhalogenüre, welche einen aromatischen Rest enthalten: Sie fanden, dass die Verbindungen des Dimethylanilins mit Methyljodid und Aethyljodid beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in der Weise zersetzt werden, dass das addirte Jodalkyl in Jodkalium und Alkohol übergeführt und die tertiäre Base wieder abgeschieden wird.

Claus und Howitz[2]) machten dann im Jahre 1884 über diese Reaction weitergehende Untersuchungen und konstatirten, dass es für diese Zersetzung, das heisst für die Abspaltung des Halogenalkyles nicht darauf ankommt, in welcher Reihenfolge die Alkyle eingeführt sind, sondern dass sich, wenigstens so lange es sich um Methyl- und Aethyl-Reste handelt, immer dasjenige Alkyl als Alkohol abscheidet, welches den grössten Kohlenstoffgehalt besitzt.

---

[1]) Berl. Ber. XIV, p. 620, — vergl. auch: Rautenberg, Inaug.-Dissert. Freiburg, 1881.

[2]) Berl. Ber. XVII, p. 1324 — vergl. auch: Howitz, Inaug.-Dissert. Freiburg, 1884.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Claus unternahm ich es, diese Untersuchung auch noch auf weitere Homologe der von Claus und Howitz untersuchten quaternären Ammoniumbasen auszudehnen und zunächst festzustellen, ob nach Einführung von Methyl-, Aethyl-Propyl-Resten in das Anilin unter allen Umständen der Propylrest derjenige ist, welcher beim Behandeln der quaternären Ammoniumhalogenüre mit Kalihydrat als Alkohol ausgeschieden wird.

Darstellung von Methylpropylanilin:

$$C_6H_5.N\begin{cases}CH_3\\C_3H_7.\end{cases}$$

100 gr. reines Methylanilin werden mit der berechneten Menge Propylbromid (ca. 115 gr.) in einem Glaskolben gemischt und dieser an einem aufrechtstehenden Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. (In der Kälte findet keine Einwirkung statt.) Nach einiger Zeit geräth die homogene Flüssigkeit in schwaches Sieden, und wird nach ca. 8 stündigem Erhitzen zu einer zähen Masse, welche nach einigen Tagen (im Eisschrank) zu einer festen Krystallmasse erstarrt.

Diese in Aether unlöslichen Krystalle — das bromwasserstoffsaure Propyl-Methylanilin — werden in Wasser gelöst und die Lösung mit Aether geschüttelt, um das noch anhängende Propylbromid zu entfernen. Nachdem

man die ätherische Schicht mit einer Bürette abgehoben hat, versetzt man die wässerige Lösung des bromwasserstoffsauren Methylpropylanilins mit Natronlauge, wodurch eine anfangs als dicker Niederschlag erscheinende Ausscheidung entsteht, welche sich nach einiger Zeit als braunes Oel an der Oberfläche ansammelt. Dieses Oel wird von der übrigen Flüssigkeit abgehoben, mit Aetznatron 24 Stunden getrocknet und alsdann in einem Destillirkolben der fractionirten Destillation unterworfen.

Schon bei der zweiten Fraction ist der Siedepunkt ein konstanter, 212° C., geworden und durch die Analyse erwies sich das etwas gelblich gefärbte Oel als reines Methylpropylanilin.

Analyse I.

0,1538 gr. Substanz ergaben:

0,1393 gr. H_2O = 10,07 % H

0,4535 gr. CO_2 = 80,43 % C.

Analyse II.

0,1901 gr. Substanz ergaben:

0,1724 gr. H_2O = 10,04 % H

0,5577 gr. CO_2 = 80,05 % C.

Für Methylpropylanilin:

$$C_6H_5 . N \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$$

	Berechnet:	Gefunden:	
C	= 80,53 %	80,43 %	80,05 %
H	= 10,06 %	10,07 %	10,04 %
N	= 9,39 %	—	—
	99,98 %		

Das Methylpropylanilin ist ein schwach gelb gefärbtes, etwas stechend riechendes und leicht bewegliches Oel, welches sich, dem Lichte ausgesetzt, nur langsam unter Bräunung verändert.

Es löst sich leicht in Aether und in Alkohol etc., und wird von Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen, während es selbst, ähnlich wie Anilin, geringe Mengen Wasser sehr energisch gelöst hält.

Salzsaures Methylpropylanilin:

$$C_6H_5 . N \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases} . HCl.$$

Methylpropylanilin löst sich in Salzsäure leicht auf, aber aus dieser Lösung krystallisirt selbst nach starkem Abdampfen und langem Stehen kein salzsaures Methylpropylanilin. Erst nachdem die Lösung bis zur Bildung einer starken Krystallisationshaut eingedampft ist, erstarrt die dickflüssige Masse im Vacuum. Die Substanz ist sehr hygroskopisch, so dass sie nur nach tagelangem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum einigermassen trocken zu erhalten ist. Das Salz schmilzt bei 106° C. (uncorr.).

Analyse I.

Angewandte Substanz = 0,3990 gr. ergab:
0,3201 gr. AgCl = 0,0792 gr. Cl = 19,85% Cl.

Analyse II.

Angew. Substanz = 0,5400 gr. ergab:
0,4356 gr. AgCl = 0,1076 gr. Cl = 19,92% Cl.

Berechnet für: $C_6H_5 . N . CH_3 . C_3H_7 . HCl$:
19,13 % Cl.

Der Mehrgehalt an Chlor rührt davon her, dass sich das Salz, seiner leichten Löslichkeit wegen, nicht umkrystallisiren lässt und in Folge dessen immer etwas Salzsäure anhaften bleibt. Auch nach dem Trocknen über Aetzkali war es nicht ganz salzsäurefrei zu erhalten.

Das bromwasserstoffsaure Salz, wie es bei der Addition von Propylbromid zum Methylanilin erhalten wird, bildet eine bleigraue, blättrich-krystallinische Masse, die ebenfalls sehr hygroskopisch ist.

Methylpropylanilin-Aethyljodid:

$$C_6H_5 . N \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} \right. . C_2H_5J.$$

Mischt man reines Methylpropylanilin mit der berechneten Menge Jodäthyl (gleiche Mol.), so bildet sich nach einigen Tagen eine syrupartige Substanz, welche sich am Boden des Gefässes absetzt. Die Hauptmassen der beiden gemischten Verbindungen haben aber augenscheinlich nicht auf einander eingewirkt. Erhitzt man 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so wird die Mischung allmälig zäh und honigdick. Durch langes Stehen im Eisschrank sowie nach dem Auswaschen mit Aether bildeten sich im Vacuum über Schwefelsäure keinerlei Krystalle.

Aus diesem Grunde liess sich die Verbindung auch nicht ganz vollständig rein darstellen; die davon gemachten Analysen stimmten aber verhältnissmässig gut.

Analyse I.

Angewandte Substanz: 0,2655 gr.

0,1585 gr. H_2O = 6,63 % H

0,4525 gr. CO_2 = 46,40 % C.

Analyse II.

Angew. Substanz: 0,4050 gr.

0,2491 gr. H_2O = 6,81 % H

0,6895 gr. CO_2 = 46,41 % C.

Jodbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,2216 gr.

= 0,1639 gr. AgJ

= 41,26 % J.

Für Methylpropylanilin-Aethyljodid:

$C_6H_5.N.CH_3.C_3H_7.C_2H_5J$

Berechnet:		Gefunden:	
C = 47,29 %	C =	46,40 %	46,41 %
H = 6,57 %	H =	6,63 %	6,81 %
J = 41,54 %	J =	41,26 %	—
N = 4,59 %		—	—
99,99			

Zersetzung des Methylpropylanilin-Aethyljodids mit Kalilauge.

20 gr. Methylpropylanilin-Aethyljodid wurden mit 60 gr. 75% Kalilauge in einem Glaskolben am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt. Zuerst floss das Methylpropylanilin-Aethyljodid zu einer kugelförmigen zähen Masse zusammen, nach $^1/_2$stündigem starkem Kochen begab sich ein gelbes Oel an die Oberfläche und innerhalb einer Stunde war die Substanz vollständig in dieses Oel übergeführt. Von der Kalilauge mittelst eines Scheidetrichters getrennt und mit Aetzkali getrocknet, wurde das Oel der fractionirten Destillation unterworfen.

Der grösste Theil des Oeles ging bei 202—205° C. über, indem es sich zu einer leichtflüssigen gelben Flüssigkeit condensirte. Das auf diese Weise erhaltene, vollkommen reine und trockene Oel wurde mit der berechneten Menge Methyljodid in der Kälte gemischt und stehen gelassen. Nach 6—8 Tagen hatten sich schöne Krystalle gebildet, welche mehrere Male mit Aether ausgewaschen und zwischen Thonplatten getrocknet den für Methyläthylanilin-Methyljodid bekannten Schmelzpunkt von 126° C. ergaben.

Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dass das Methylpropylanilin-Aethyljodid sich beim Erhitzen mit Kalilauge (analog den Versuchen von Howitz) in Propylalkohol, Jodkalium und Methyläthylanilin zersetzt.[1])

[1]) Hier sei noch erwähnt, dass bei der Anwendung von nicht vollständig trockenem Methyläthylanilin mit Methyljodid keine Krystalle entstehen, sondern dass man dann nur eine dicke, gelatinartige Masse erhält.

Darstellung von Aethylpropylanilin:

$$C_6H_5 . N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_3H_7. \end{cases}$$

Zur Darstellung verwendete ich Propylanilin, welches nach der Vorschrift von Claus und Roques[1]) dargestellt war.

18 gr. Anilin (2 Moleküle) und 12 gr. Propylbromid (1 Molekül) wurden in einem Kölbchen etwas erwärmt und dann einige Tage ruhig stehen gelassen. Es schieden sich schön ausgebildete Krystalle eines bromwasserstoffsauren Salzes aus. Die ganze Reactionsmasse wurde nun mit Kalilauge zersetzt und die über der alkalischen wässerigen Lösung stehende Oelschicht von der ersteren abgehoben. Darauf wurde sie mit einem Ueberschuss von Eisessig versetzt und mehrere Stunden am aufrechtstehenden Kühler erhitzt Hierbei geht das unverändert gebliebene Anilin in Acetanilid über, während die secundäre Base, das Propyläthylanilin, unangegriffen bleibt. Hierauf wird das Reactionsprodukt mit Wasser, dem zur Zersetzung etwa gebildeten essigsauren Salzes Ammoniak zugesetzt ist, so lange ausgekocht, bis alles Acetanilid gelöst ist.

Das Propylanilin hinterbleibt als gelb-braunes Oel,

---

[1]) Berl. Ber. XVI, p. 909; vergl. auch: Roques, Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.

das, direct destillirt, den Siedepunkt 210—220° C. zeigte. Nach mehrfachem Fractioniren ging fast die ganze Menge bei 213° C., schwachgelb gefärbt, über. Nach längerem Stehen färbt sich die Substanz dunkelbraun.

10 gr. Propylanilin wurden mit 8,07 gr. Aethylbromid im Glaskolben abgewogen und auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt. Nach einigen Tagen ist die ganze Masse erstarrt. Die Krystalle lösen sich leicht in heissem Wasser, sind aber noch stark durch unverändertes Propylanilin und Aethylbromid verunreinigt. Nach dem Ausschütteln mit Aether und Abheben der ätherischen Lösung wird die nun klare, wässerige Lösung zur Zersetzung des bromwasserstoffsauren Salzes mit Natronlauge versetzt, wobei sich die neue Base als Oel ausscheidet, das eine über der wässerigen Flüssigkeit liegende Schicht bildet.

Die Oelschicht wurde abgehoben, mit Aetzkali getrocknet und destillirt. Nachdem der Siedepunkt bei 216° C. ein constanter blieb, ging eine hellgelbe Flüssigkeit über, welche sich durch die Analyse als Aethylpropylanilin erwies.

Analyse I.

0,1803 gr. Substanz ergaben:

0,1696 gr. H_2O = 10,45% H
0,5327 gr. CO_2 = 80,58% C.

Analyse II.

0,1551 gr. Substanz ergaben:

0,1512 gr. H_2O = 10,83% H
0,4583 gr. CO_2 = 80,53% C.

Für Aethylpropylanilin:

$$C_6H_5 . N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{cases}$$

	Berechnet:	Gefunden:	
C =	80,98 %	80,58 %	80,53 %
H =	10,43 %	10,45 %	10,83 %
N =	8,59 %	—	—
	100,00		

Später stellte ich dieselbe Verbindung aus Aethylanilin und Propylbromid auf gleiche Weise dar. Es wurden die berechneten Mengen im Glaskolben zusammen gebracht und auf dem Wasserbade erhitzt; die sich viel schneller, als bei der ersten Darstellung, bildende Krystallmasse wurde dann in Wasser gelöst, die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt und sodann mit Natronlauge versetzt. Das ausgeschiedene Oel zeigte nach einmaliger Rectification den gleichen Siedepunkt: 216° C.

Diese Darstellung ist insofern eine angenehmere, als die mühsame, kostspielige und zeitraubende Darstellung des Propylanilins unterbleibt und auch die Ausbeute an bromwasserstoffsaurem Salz resp. Aethylpropylanilin eine viel grössere ist.

Ich machte hierbei noch die auffallende Beobachtung, dass sich das bromwasserstoffsaure Salz des Aethylpropylanilin viel leichter bildet, als dasjenige des Methylpropylanilin. Während letzteres erst nach etwa 5 Tagen

krystallisirt, wird ersteres schon nach 2 bis 3 Stunden fest.

Salzsaures Aethylpropylanilin:

$$C_6H_5 \cdot N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{cases} \cdot HCl.$$

Eine Probe des Aethylpropylanilin wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade stark eingedampft. Es bildet sich nicht, wie bei dem entsprechenden Salz des Methylpropylanilins, eine Krystallisationshaut, sondern es bleibt eine dickflüssige Masse zurück, welche nicht weiter eindunstet. Im Vacuum über Schwefelsäure erstarrt die Masse erst nach einigen Tagen zu einem amorphen, nicht ganz trockenen Körper. Aus einer Analyse desselben lernte ich, dass ihm noch freie Salzsäure anhaftete, da ich einen viel zu hohen Chlorgehalt fand. Es wurde noch einmal in Wasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade sehr stark eingedampft und der Rückstand im Vacuum über Aetzkali getrocknet.

Dieses Mal hatte sich schon nach 24 Stunden eine krystallinische Masse gebildet, welche nach längerem Trocknen pulverig wurde. Das Salz schmilzt bei 131° C. (uncorr.).

Die Analyse lieferte gut stimmende Zahlenwerthe:

Analyse I.

Angewandte Substanz: 0,7463 gr.

0,5537 gr. AgCl = 0,1369 gr. Cl = 18,34% Cl.

Analyse II.

Angewandte Substanz: 0,6025 gr.

0,4366 gr. AgCl = 0,1680 gr. Cl = 17,92% Cl.

Für salzsaures Aethylpropylanilin:

$C_6H_5N.C_2H_5.C_3H_7.HCl$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,79%	17,92%
	18,34%.

Aethylpropylanilin-Methyljodid:

$$C_6H_5.N\begin{cases}C_2H_5\\C_3H_7\end{cases}.CH_3Cl.$$

Dieses Salz entsteht durch Erhitzen der berechneten Mengen Aethylpropylanilin und Methyljodid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ganz analog dem Methylpropylanilin-Aethyljodid. Ich fand aber, dass bei der Darstellung des letzteren längeres Erhitzen nothwendig war, um dieselbe Ausbeute zu bekommen. Je grösser also der Kohlenstoffgehalt des Jodalkyls ist, desto schwerer scheint sich dasselbe zur tertiären Base zu addiren.

Howitz fand, dass Methyljodid auf Methyläthylanilin schneller einwirkt, als auf Diäthylanilin. Es scheint hier demnach, als ob die Intensität der Reaction von dem Kohlenstoffgehalt der in der tertiären Base ent-

haltenen Alkylreste abhinge: Im vorliegenden Fall ist es umgekehrt, da bei der Addition von Methyljodid zu Aethylpropylanilin die Addition am leichtesten erfolgt.

Auch hier gelang es mir nicht, das Salz krystallisirt zu erhalten. Ich führte davon folgende Analysen aus:

Analyse I.

Angewandte Substanz: 0,2243 gr.

0,1341 gr. H_2O = 6,64% H
0,3880 gr. CO_2 = 47,21% C.

Analyse II.

Angewandte Substanz: 0,3840 gr.

0,2250 gr. H_2O = 6,51% H
0,6592 gr. CO_2 = 46,82% C.

Für Aethylpropylanilin-Methyljodid:

$C_6H_5 . N . C_2H_5 . C_3H_7 . CH_3J$

	Berechnet:	Gefunden:	
C =	47,29%	47,21%	46,82%
H =	6,57%	6,64%	6,51%
J =	41,54%	—	—
N =	4,59%	—	—
	99,99		

Die wässerige Lösung des Salzes wurde mit concentrirter Kalilauge (75%ig) am Rückflusskühler erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen war vollständige Zersetzung

eingetreten, indem sich eine der angewandten Menge Salz entsprechende Menge Oel auf der Oberfläche angesammelt hatte. Das abgehobene Oel wurde mit Wasser gewaschen, mit Aetzkali getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Fast die ganze Menge ging bei 203° C. (dem Siedepunkt des Methyläthylanilins) über, und die Analyse bestätigte das Produkt in der That als solches.

Analyse I.

Angewandte Substanz: 0,1494 gr.

0,1305 gr. H_2O = 0,0145 gr. H = 9,73% H
0,4367 gr. CO_2 = 0,1191 gr. C = 79,73% C.

Analyse II.

Angewandte Substanz: 0,2025 gr.

0,1764 gr. H_2O = 0,0196 gr. H = 9,69% H
0,5922 gr. CO_2 = 0,1615 gr. C = 79,78% C.

Für Methyläthylanilin:

$$C_6H_5 . N \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

	Berechnet:	Gefunden:	
C =	80,00%	79,73%	79,78%
H =	9,63%	9,73%	9,69%
N =	10,37%	—	—
	100,00		

Platindoppelsalz des Aethylpropylanilin-Methylchlorids:

$$\left[C_6H_5 . N . C_2H_5 . C_3H_7 . CH_3Cl\right]_2 Pt\,Cl_4.$$

Die mit Silberoxyd verseifte Lösung des Aethylpropylanilin-Methyljodids wurde durch Eindampfung concentrirt und mit wenig concentrirter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Auf Zusatz von Platinchlorid fällt ein gelbes Platindoppelsalz aus, welches sich schnell unter Dunkelfärbung zersetzt. Mit Wasser ausgewaschen und getrocknet zeigte es den Schmelzpunkt 180° C. (uncorr.).

0,0405 gr. Substanz ergaben:
0,0103 gr. Pt = 25,43 % Pt.

Berechnet für obige Formel:
25,76 % Pt.

Methyläthylanilin:

$$C_6H_5 . N \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5. \end{cases}$$

Howitz stellte diese Verbindung dar, indem er Bromäthyl auf Methylanilin durch Erhitzen auf dem Wasserbade einwirken liess und die nach 24 Stunden gebildeten Krystalle von bromwasserstoffsaurem Methyläthylanilin in derselben Weise mit Natronlauge zersetzte, wie es für

die oben angeführten analogen Verbindungen des bromwasserstoffsauren Methylpropylanilins und Aethylpropylanilins beschrieben wurde. Anfänglich stellte ich mir dasselbe ebenfalls auf diese Weise dar. Da ich später im Winter aber stets bequem über Kältemischungen verfügen konnte, versuchte ich die Darstellung aus Aethylanilin [1]) mit Methylbromid.

Das von Kahlbaum in Berlin bezogene (je 20 gr. in zusammengeschmolzenen Röhren) Methylbromid wurde in die, in einer Kältemischung stehende, abgewogene Menge Monoäthylanilin gegossen und 24 Stunden sich selbst überlassen. Die Reaction ging glatt vor sich, die gebildeten Krystalle wurden in Wasser gelöst, das anhängende Aethylanilin mit Aether extrahirt und die wässerige Lösung mit Natronlauge zersetzt. Das ausgeschiedene Oel zeigt nach dem Trocknen mit Aetzkali den constanten Siedepunkt 203° C. (uncorr.).

Später überliess mir der Verein chemischer Fabriken in Mannheim in liebenswürdigster Weise eine grössere Menge dort dargestellten Methyläthylanilins, so dass es mir für den weiteren Verlauf meiner Arbeit an dieser Substanz nicht mehr mangelte. Ich ergreife hier gerne die Gelegenheit, auch an dieser Stelle den freundlichen Gebern nochmals meinen besten Dank zu sagen.

---

[1]) Herr Professor Claus hatte die Güte, mir eine grössere Menge desselben zur Verfügung zu stellen.

Salzsaures Methyläthylanilin:

$$C_6H_5 . \ddot{N} \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. . HCl.$$

Auch das Methyläthylanilin löst sich leicht in Salzsäure und wird, entgegengesetzt der Angabe von Hofmann,[1]) nach starkem Eindampfen und Trocknen über Aetzkali fest.

Die Krystalle sind schwach violett gefärbt und werden, nachdem sie wieder in Wasser gelöst und abermals eingedampft worden sind, grau.

Das Salz ist stark hygroskopisch und schmilzt bei 114° C.

Analyse I.

0,5630 gr. des Salzes lieferten:
0,4615 gr. AgCl = 0,1141 gr. Cl = 20,26% Cl.

Analyse II.

0,4960 gr. des Salzes lieferten:
0,4198 gr. AgCl = 0,103 gr. Cl = 20,76% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
20,70% Cl.	20,76% Cl
	20,26% Cl.

Hofmann giebt bei seinen nur mit sehr geringen Mengen von Methyläthylanilin gemachten Versuchen an,

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 74, p. 152.

dass sich zwar Salze desselben bilden, aber dass sie weder krystallisirt noch rein erhalten werden können.

Da es mir nun doch gelungen war, das salzsaure Salz fest zu erhalten, versuchte ich noch mehrere andere Salze darzustellen. Ich machte Versuche mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Oxalsäure. Mit letzterer erhielt ich zwar eine krystallinische Masse, da dieselbe aber weder trocken, noch rein zu bekommen war, unterliess ich es, eine Analyse davon zu machen. Mit den übrigen Säuren konnte ich keine feste Salze erhalten.

Beim Versetzen einer frisch bereiteten salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid schied sich ein rothgelbes Oel aus, welches sich aber sehr schnell zersetzte und eine dunkle Färbung annahm. Ich versuchte nun, das Platindoppelsalz aus einer alkoholisch ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von Platinchlorid auszufällen. Der dabei entstandene Niederschlag wurde schnell abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet; aber selbst unter Beobachtung solcher Vorsichtsmassregeln gelang es mir nicht, ein reines Platindoppelsalz zu erhalten.

Methylpropylanilin und Aethylpropylanilin verhalten sich zu Säuren und Platinchlorid ebenso, wie das Methyläthylanilin.

Methyläthylanilin-Propyljodid:

$$C_6H_5 \cdot N \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. \cdot C_3H_7J.$$

20 gr. Methyläthylanilin wurden mit 25,2 gr. Propyljodid (berechnet für je ein Molekül) im Glaskolben gemischt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Während in den beiden vorhergehenden Fällen die Reaction bei der Temperatur des Wasserdampfes vor sich ging, trat hier selbst nach 24stündigem Erhitzen keine Veränderung ein; ebenso wenig bei 120° C. Erst wenn die Mischung auf eine Temperatur von 145° bis 150° C. auf dem Oelbade gebracht ist, bildet sich nach ca. 8stündigem Erhitzen und ebenso langem nachherigem Stehen eine zähe, rothbraun gefärbte Masse.

Die Analyse lieferte folgende Zahlenwerthe:

Analyse I.

Angewandte Substanz: 0,4862 gr.

CO_2 = 0,8264 gr. = 46,36% C.
H_2O = 0,2715 gr. = 6,22% H.

Analyse II.

Angewandte Substanz: 0,2732 gr.

CO_2 = 0,4682 gr. = 46,83% C.
H_2O = 0,1575 gr. = 6,43% H.

Für Methyläthylanilin-Propyljodid:

$C_6H_5N . CH_3 . C_2H_5 . C_3H_7J$

	Berechnet:	Gefunden:	
C =	47,29 %	46,36 %	46,83 %
H =	6,56 %	6,22 %	6,43 %.

Zur Reinigung des Salzes löste ich es in Wasser auf und schüttelte mit Aether aus, um die Verunreinigung durch unverändert gebliebene tertiäre Base, welche in Wasser unlöslich, in Aether dagegen löslich ist, zu beseitigen. Es bildeten sich zwei Schichten, bestehend aus der klaren, wässerigen Lösung und der rothbraun gefärbten ätherischen.

Nachdem ich die beiden Schichten längere Zeit zusammen hatte stehen lassen, hatte sich in der wässerigen Lösung eine röthliche Substanz ausgeschieden, welche sich beim Umschütteln wieder in Aether löste.

Um diese auffallende Erscheinung weiter zu verfolgen, stellte ich mir eine neue wässerige Lösung her, zog die Verunreinigung mit Aether aus und trennte denselben sofort durch den Scheidetrichter von der klaren wässerigen Lösung. Zu dieser setzte ich nun wieder Aether. Nach je ungefähr einer Stunde hatte sich die wässerige Lösung wieder ziemlich getrübt und wurde nach dem Aufschütteln immer wieder klar, indem sich die Trübung im Aether löste. Nachdem ich eine grössere Menge dieses Niederschlags in Aether gesammelt hatte, hob ich diese Lösung ab, liess den Aether im Vacuum verdunsten und erhielt nun eine braun gefärbte Substanz, welche sich in Wasser löste. Die

ursprüngliche Substanz hatte sich also nicht, wie ich vermuthet hatte, in die tertiäre Base und Propyljodid zerlegt.

Merkwürdig ist, dass sich die klare, wässerige Lösung des Methyläthylanilin-Propyljodids für sich nicht trübt, sondern erst auf Zusatz von Aether.

Da dieses quaternäre Ammoniumjodid in Aether unlöslich ist, hätte man glauben können, dass es auf den Zusatz von Aether ausgefallen wäre; das war ja aber deshalb nicht möglich, weil sich die Trübung beim Umschütteln in Aether löste. Die Wirkung des Aethers scheint demnach eine ganz mechanische gewesen zu sein; es sind ähnliche Beobachtungen schon mehrfach gemacht worden.

Ich verzichtete einstweilen darauf, diese Sache weiter zu verfolgen, und suchte eine andere Methode, um das Salz rein zu erhalten.

Ich behandelte die Substanz mit Wasser, wobei die anhängenden Verunreinigungen ungelöst blieben, und trennte durch das Filter.

Auf diese Weise erhielt ich eine klare Lösung, welche sich auch nach langem Stehen nicht veränderte. Es wurde nun vorsichtig auf dem Wasserbade bis zu starker Concentration eingedampft und im Vacuum über Schwefelsäure einige Tage stehen gelassen. Es blieb ein harziger, rothbrauner Körper zurück, welcher dasselbe Aussehen hatte, wie die ursprüngliche, unreine Verbindung.

Mehrere von dieser Substanz ausgeführte Analysen klärten schliesslich das merkwürdige Verhalten des Methyläthylanilin-Propyljodids auf.

Analyse I.

Angewandte Substanz 0,2735 gr. ergaben:

0,4213 gr. CO_2 = 42,01 % C
0,1314 gr. H_2O = 5,33 % H.

Analyse II.

0,1800 gr. Substanz ergaben:

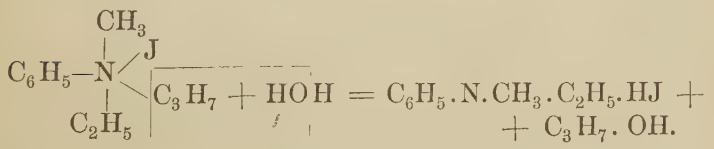
0,2741 gr. CO_2 = 41,50 % C
0,1119 gr. H_2O = 6,88 % H.

Diese Resultate stimmen für das jodwasserstoffsaure Salz des Methyläthylanilins.

Für $C_6H_5N.CH_3C_2H_5.HJ$

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C =	41,13 %	42,01 %	41,50 %
H =	5,33 %	5,33 %	6,88 %.

Es scheint demnach, dass sich das Methyläthylanilin-Propyljodid beim Erhitzen mit Wasser in der Weise zersetzt, dass der Propylrest als Propylalkohol austritt und Jodwasserstoffsäure entsteht, welche sich dann sofort an die tertiäre Base bindet, nach der Formel:



Die oben angeführte Erscheinung in der wässerigen Lösung mit Aether erklärt sich nun dahin, dass der Propylalkohol bei Anwesenheit von Aether sich aus dem Wasser ausscheidet und im Aether löst.

Das Methyläthylanilin-Propyljodid wurde, wie in den beiden vorhergehenden Fällen, mit starker Kalilauge am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt, und auch hier zeigte sich dieselbe Erscheinung, indem sich nach etwa $^1/_2$stündigem Kochen das gebildete Methyläthylanilin als Oel an die Oberfläche begab. Nachdem dasselbe mit Aetzkali getrocknet und durch fractionirte Destillation rein erhalten war, fügte ich die berechnete Menge Aethyljodid (1 Molekül : 1 Molekül) hinzu, um das charakteristische Methyläthylanilin-Aethyljodid zu erhalten.

Nachdem ich einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und die entstandene zähflüssige Masse mehrere Tage sich selbst überlassen hatte, schieden sich langsam Krystalle aus, welche nach wiederholter Behandlung mit Aether und nach dem Trocknen zwischen porösen Thonplatten sich als reines Methyläthylanilin-Aethyljodid ergaben.

Schmelzpunkt 102° C.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben nach der Methode von Kjeldahl:

Gefunden:	4,54 % N.
Berechnet:	4,81 % N.

Das Ergebniss der Untersuchung dieser Additionsprodukte von tertiären aromatischen Basen mit Alkylhalogenüren hat auf's neue den Beweis gegeben, dass es gleichgültig ist, welche Valenz des Stickstoffs von der Alkylgruppe eingenommen wird, und dass die quaternären Ammoniumhalogenüre durch concentrirte Kalilauge stets in der Weise zersetzt werden, dass der kohlenstoffreichste Alkylrest in Form von Alkohol aus dem Additionsprodukt abgespalten wird.

Und zwar zeigte sich sowohl in den Untersuchungen von Howitz als auch bei den meinigen, dass die Zersetzung des Additionsproduktes mit Kalilauge desto leichter erfolgt, je mehr Kohlenstoff an den Stickstoff der ursprünglichen tertiären Base als Alkylrest gebunden ist.

Es war nun noch interessant zu erfahren, ob ausser dem Methyläthylanilin-Propyljodid auch die anderen isomeren quarternären Ammoniumhalogenüre in derselben Weise durch Wasser zersetzt werden, um durch eine Bestätigung dieser voraussichtlichen Thatsache einen neuen Beweis für die Identität der drei von mir dargestellten Verbindungen zu bringen.

Zu diesem Zwecke wurden 12 gr. Aethylpropylanilin-Methyljodid in Wasser gelöst, filtrirt und die klare, wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Um vollständige Zersetzung herbeizuführen, wurde wieder in Wasser gelöst und nochmals eingedampft.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum erhielt ich durch die Analyse folgende Resultate:

Analyse I.

Angew. Substanz 0,2305 gr. ergaben:

0,3527 gr. CO_2 = 0,0962 gr. C = 41,73% C.
0,1161 gr. H_2O = 0,0129 gr. H = 5,59% H.

Analyse II.

Angew. Substanz 0,2284 gr. ergaben:

0,3491 gr. CO_2 = 0,0952 gr. C = 41,68% C.
0,1127 gr. H_2O = 0,0125 gr. H = 5,47% H.

Für jodwasserstoffsaures Methyläthylanilin:

$C_6H_5 . N . CH_3 . C_2H_5 . HJ$

	Berechnet:	Gefunden:	
C =	41,13%	41,73%	41,68%
H =	5,33%	5,59%	5,47%.

Das Salz lag also diesmal in fast reinem Zustande zur Analyse vor.

Vergleicht man das Verhalten des von Rautenberg dargestellten Dimethylanilin-Methyljodids und des jetzt von mir dargestellten Methyläthylanilin-Propyljodids zu Kalilauge, so findet man, dass während ersteres erst nach mehreren Stunden von der kochenden Kalilauge zersetzt wird, letzteres nach höchstens einer Stunde schon vollkommen gespalten ist, ja, dass es sich schon mit Wasser in der oben angegebenen Weise zersetzt. Es folgt daraus, dass die alkylirten Ammoniumbasen an Beständigkeit abnehmen, je kohlenstoffreicher die an das Stickstoffatom gebundenen Alkyle sind.

Gestützt auf die Thatsache, dass in den drei identischen Verbindungen von der Formel:

$$C_6H_5 \cdot N \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_3H_7 \\ J \end{cases}$$

der Propylrest am schwächsten an den Stickstoff gebunden ist, versuchte ich auf Veranlassung des Herrn Professor Claus das Propyl in obiger Verbindung mittelst Methyljodid gegen Methyl auszutauschen und auf diese Weise das Dimethylanilinäthyljodid darzustellen.

Die beiden Körper wurden bei 100°, 120° und 150° C. am Rückflusskühler mehrere Tage lang erhitzt; es fand jedoch keine Reaction statt.

Methyläthylpropylanilinsulfat und Cyanbarium.

Methyläthylanilin-Propyljodid wurde in trockenem Zustande mit schwefelsaurem Silber möglichst innig gemischt und mit heissem Wasser ausgezogen. Der unlösliche Rückstand erwies sich durch seine gelbe Farbe als Jodsilber. Die doppelte Umsetzung war also eingetreten und in der wässerigen Lösung das Methyläthylpropylanilinsulfat enthalten.

Die Lösung wurde mit der berechneten Menge Cyanbariumlösung versetzt und der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt. Das Filtrat wurde zum

Zwecke der Concentration eingedampft und dann mehrere Tage stehen gelassen. Es schieden sich keine Krystalle aus. Nach vollständigem Eindampfen und nachherigem Lösen in Alkohol konnten ebenfalls keine Krystalle erhalten werden, auch nicht auf Zusatz von Aether.

Aus diesem Grunde unterliess ich es, diese dickflüssige Masse zu analysiren.

Methyläthylanilin-Propylchlorid:

$$C_6H_5 . N \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases} . C_3H_7Cl.$$

Das Methyläthylanilin-Propyljodid mit einem Ueberschuss von Chlorsilber behandelt giebt das Chlorid, welches ebenfalls nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Mit Quecksilberchlorid giebt die wässerige und alkoholische Lösung von Methyläthylanilin-Propyljodid einen Niederschlag, welcher sich zu einem zähen klebrigen Klumpen, offenbar einem Doppelsalz, zusammenballt.

Methyläthylanilin-Propylbromid.

Es wurde schon früher versucht, derartige Bromalkyl-Additionsprodukte direct darzustellen und konstatirt, dass sich dieselben viel schwerer bilden, als die entsprechenden Jodide.

Rautenberg erhielt das Diäthylanilin-Aethylbromid durch starkes Erhitzen von Diäthylanilin und Aethylbromid in verschlossenen Flaschen.

Ich erhielt nun das Methyläthylanilin-Propylbromid durch mehrtägiges Kochen am aufrechtstehenden Rückflusskühler bei 150° C. Eine blau gefärbte dicke Flüssigkeit, welche sich sehr leicht in Wasser löst, aber nicht so erhalten werden konnte, dass sie sich zu einer Analyse geeignet hätte.

Diäthylanilin-Propylbromid.

Diäthylanilin und Propylbromid wirkten am Rückflusskühler selbst bei 170° C. nicht aufeinander ein. Bei 150° C. in zugeschmolzenen Röhren erhielt ich einige wenige Krystalle, welche nach dem Reinigen mit Aether und Trocknen zwischen Thonplatten ein weisses Pulver darstellen.

Die Substanz schmilzt bei 161° C.

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A d. Claus für die mir in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen besten Dank zu sagen.

Zu gleichem Dank bin ich auch Herrn Privatdocenten Dr. Elbs verpflichtet, welcher mir stets in so freundlicher Weise mit seinem Rathe zur Seite stand.

Hermann Hirzel.